

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212322

(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl. C08F214/18
C08K 5/14
C08L 27/14

(21)Application number : 09-331037 (71)Applicant : NIPPON MEKTRON LTD

(22)Date of filing : 14.11.1997 (72)Inventor : SAITO SATOSHI
KAWASAKI KUNIYOSHI
TATSU HARUMI

(30)Priority

Priority number : 08333050 Priority date : 29.11.1996 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FLUOROELASTOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoroelastomer which has iodine atoms as crosslinking sites, is peroxide-vulcanizable, and can give a vulcanizate excellent in heat resistance by polymerizing a fluoroolefin in the presence of a diiodide compd.

SOLUTION: A 2-8C fluoroolefin is polymerized in the presence of a diiodide compd. represented by the general formula: I-R-I (wherein R is a divalent fluorohydrocarbon, chlorofluorohydrocarbon, or hydrocarbon group) and 2,2- difluoroiodoethylene to give a fluoroelastomer. Examples of the 2-8C fluoroolefin are vinylidene fluoride, hexafluoropropene, tetrafluoroethylene, or their mixtures. An olefin, a vinyl compd., etc., may be copolymerized, if necessary. The diiodide compd. is pref. 1,4-diiodoperfluorobutane and is used in an amt. of 0.03-0.3mol% of the fluoroolefin.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] general formula I-R-I (here -- R -- a divalent fluoro hydrocarbon group.) a chlorofluoro hydrocarbon group or a hydrocarbon group -- it is -- the polymerization reaction of the fluorination olefin of the carbon numbers 2-8 is carried out under existence of a JIAIODAIDO compound and 2,2-difluoroiodoethylene which are expressed. A manufacturing method of fluorine-containing elastomer in which peroxide vulcanization is possible.

[Claim 2] A fluorine-containing elastomer constituent containing fluorine-containing elastomer and organic peroxide which were obtained by claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of fluorine-containing elastomer. It is related with the manufacturing method of the fluorine-containing elastomer to which copolymerization of the cross-linking monomer new type was carried out in detail and in which peroxide vulcanization is possible.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since the peroxide vulcanizate of fluorine-containing elastomer is excellent in chemical resistance and a mechanical property, is a point of basicity-proof additive agent nature and is especially excellent, it is widely used for an autparts use etc. increasingly in recent years. For peroxide vulcanization, the fluorine-containing elastomer which has iodine, bromine, or these both as a point constructing a bridge is used (JP,53-4115,B, JP,1-57126,B, JP,61-55138,A, JP,7-316234,A, etc.).

[0003]However, while the fluorine-containing elastomer which generally has iodine as a point constructing a bridge has the advantage that vulcanization speed is large, as compared with fluorine-containing elastomer containing bromine or bromine, and iodine, it has the fault of being inferior to heat resistance. Such a tendency especially is notably accepted to the fluorine-containing elastomer which iodine has combined with the copolymer molecule end.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is fluorine-containing elastomer which has iodine as a point constructing a bridge and in which peroxide vulcanization is possible, and there is in providing the manufacturing method of the fluorine-containing elastomer which can give vulcanizate excellent in heat resistance.

[0005]

[Means for Solving the Problem]the purpose of this this invention -- general formula I-R-I (here

-- R -- a divalent fluoro hydrocarbon group.) a chlorofluoro hydrocarbon group or a hydrocarbon group -- it is -- it is attained by carrying out the polymerization reaction of the fluorination olefin of the carbon numbers 2-8 under existence of a JIAIODAIDO compound and 2,2-difluoroiodoethylene which are expressed, and manufacturing fluorine-containing elastomer.

[0006]

[Embodiment of the Invention]As a fluorination olefin of the carbon numbers 2-8, Vinylidene fluoride, a hexafluoro propene, tetrafluoroethylene, A kind is used for chlorotrifluoroethylene, perfluoro (methyl vinyl ether), etc. at least, For example, a fluoridation vinylidene-hexafluoro propene copolymer, fluoridation vinylidene-hexafluoro propene-tetrafluoroethylene the copolymer of 3 yuan, Fluorine-containing elastomer, such as fluoridation vinylidene-tetrafluoroethylene perfluoro (methyl vinyl ether) copolymer of 3 yuan, and a tetrafluoroethylene perfluoro (methyl vinyl ether) copolymer, is made to form. Copolymerization of an olefin, the vinyl compound, etc. can be carried out further if needed.

[0007]When manufacturing these fluorine-containing elastomer, a polymerization reaction is performed under existence of the JIAIODAIDO compound and 2,2-difluoroiodoethylene which are expressed with general formula I-R-I.

[0008]As a JIAIODAIDO compound, for example 1,2-diiodo perfluoro ethane, 1,3-diiodo perfluoro propane, 1,4-diiodoperfluorobutane, 1,6-diiodo perfluorohexane, 1,8-diiodo perfluoro octane, etc. are mentioned, and 1,4-diiodoperfluorobutane is used preferably. these JIAIODAIDO compounds receive a fluorination olefin monomer -- about 0.01-0.5-mol % -- it is preferably used at about 0.03-0.3-mol% of a rate. In the using rate not more than this, if the molecular weight of the copolymer obtained becomes high, processability comes to get worse and it is used at a rate beyond this on the other hand, the molecular weight of a copolymer becomes low too much and processability, such as roll kneading nature, not only gets worse, but the heat resistance of vulcanizate will come to fall.

[0009]moreover -- 2,2-difluoroiodoethylene receives a fluorination olefin monomer -- about 0.01-5-mol % -- it is preferably used at about 0.03-1.5-mol% of a rate, and is preferably used by about 1 to 5 times as many mole ratios about one to 10 times to a JIAIODAIDO compound. Even if the using rate to a fluorination olefin monomer cannot make effective cross-linking radical weight form but carries out copolymerization at a rate beyond this on the other hand, an exceptional improvement of the heat resistance beyond it or mechanical properties is not accepted, but it is uneconomical at less than this.

[0010]The 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide used here is obtained by making an iodine chloride react to vinylidene fluoride (J. Org. Chem. the 1661st volume [23rd] page, 1958).

$\text{CF}_2=\text{CH}_2+\text{ICI} \rightarrow \text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{I}$ [0011]This reaction is performed also under ordinary pressure and it is carried out by carrying out bubbling of the vinylidene fluoride gas into the fluid ICI in

that case. The system of reaction can be sealed and these both can also be made to react under decompression. About 0-120 °C of reaction temperature [about 10-70 °C of] is about 20-50 °C still more preferably preferably. Below about 10 °C, reaction velocity is slow and, on the other hand, a possibility that a reaction occurs rapidly or evaporation of output may take place is seen above about 70 °C.

[0012]The acquired resultant is carrying out the dark color and, generally decolorization of that is performed under alkaline conditions using a water-soluble reducing agent in an aqueous medium. As a water-soluble reducing agent, water-soluble sulfite salt, such as sodium sulfite, potassium sulfite, ammonium sulfite, and calcium sulfite, is used, for example.

[0013]With such water-soluble sulfite salt, for example Sodium hydroxide, a potassium hydrate, Alkaline substances, such as ammonium hydroxide, calcium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate, ammonium carbonate, disodium hydrogenphosphate, potassium phosphate, sodium tetraborate, and potassium citrate, are used.

[0014]Thus, if the decolorized output is dried using P_2O_5 , $MgSO_4$, and a molecular sieve, 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide can be obtained with the good yield of not less than about 90%.

[0015]The dehydrochlorination-ized reaction of 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide is performed under existence of quaternary ammonium salt, the 4th class phosphonium salt or crown ether, and alkali. Generally as the 4th class salt, a chloride, a bromide, an iodide, hydroxide, a sulfuric acid hydride, etc. are used.

[0016]As the suitable 4th class salt, for example A tetramethylammonium star's picture, A tetrabutylammonium star's picture, benzyl tributyl ammoniumchloride, Benzyl triethyl ammoniumchloride, a benzyl triethyl ammonium star's picture, Tetrabutylammonium hydroxide, tetrabutylammonium hydrogen sulfate, a tetrabutylphosphonium star's picture, a tetrapropyl phosphonium star's picture, etc. are mentioned.

[0017]As crown ether, the 12-crown 4, the 15-crown 5, the 18-crown 6, the dibenzo-18-crown 6, the 21-crown 7, and 24-crown 8 grade are used, for example.

[0018]These the 4th class salts or crown ether is used with a general catalyst amount to 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide. As alkali as a dehydrochlorination-ized agent, a potassium hydrate, sodium hydroxide, etc. are used as solution at a rate of 1 Eq or more to 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide, for example.

[0019]About 0-150 °C of dehydrochlorination-ized reactions [about 50-100 °C of] using these catalysts are preferably performed at the temperature of about 90-100 °C still more preferably. Below about 50 °C, reaction velocity is quite slow, and, on the other hand, decline in yield is seen above about 100 °C.

[0020]It is preferred to perform this reaction under coexistence of a polar solvent. As a polar solvent, acetone, methyl ethyl ketone, dioxane, a tetrahydrofuran, methanol, ethanol, acetic acid, etc. are used, for example, and dioxane is used preferably. Even if it makes it react under

existence of a polar small solvent like saturated hydrocarbon, an object can be obtained with good yield. In this case, a water layer (alkali layer) and an organic layer carry out a slice, and form the uneven two-layer system of reaction. The decalin etc. which have the boiling point higher than reaction temperature as a solvent used here are fond, and it is used.

[0021]A pure object can be obtained by catching in the trap besides the system which cooled this at -10°C , and distilling it with advance of a reaction, since the 2,2-difluoroiodoethylene of $40-42^{\circ}\text{C}$ of boiling points generates.

[0022]Although a copolymerization reaction can be performed by the arbitrary polymerizing methods, such as an emulsion polymerization, a suspension polymerization, solution polymerization, and mass polymerization, it raises a degree of polymerization and its emulsion polymerization method is preferred from the field of economical efficiency. An emulsion-polymerization reaction makes a catalyst the redox system of water-soluble inorganic peroxides, such as ammonium persulfate, or it and a reducing agent, Perfluoro octanoic acid ammonium, perfluoro heptanoic acid ammonium, Those mixtures, such as perfluoro nonanoic acid ammonium and perfluoro oxy alkyl carboxylic acid ammonium, Perfluoro octanoic acid ammonium is preferably used for an emulsifier, and, generally about zero to 5 MPa and the temperature of about $0-100^{\circ}\text{C}$ are preferably carried [about 10 or less MPa of pressures] out under about $50-80^{\circ}\text{C}$ conditions. In order to adjust pH within a polymerization system in that case, electrolyte matter or NaOH etc. which has buffer capacity, such as Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , and KH_2PO_4 , may be added and used.

[0023]The obtained fluorine-containing elastomer is limiting viscosity etasp/c (among methyl ethyl ketone). Although 35°C has a value of about 0.5 to 2 dl/g preferably and can vulcanize conventionally about 0.1 to 3 dl/g by publicly known various vulcanization methods, for example, the peroxide vulcanizing method, the polyamine vulcanizing method, the polyol vulcanizing method, etc., a bridge is preferably constructed with organic peroxide.

[0024]As organic peroxide, for example 2,5-dimethyl- 2,5-bis(tert-butylperoxy)hexane, The 2,5-dimethyl- 2,5-bis(tertiary butyl PLOKISHI)hexyne- 3, benzoyl peroxide, Bis(2, 4-dichlorobenzoyl)peroxide, JIKUMIRU peroxide, JI tertiary butyl peroxide, tertiary butyl cumyl peroxide, tertiary butyl par oxybenzene, 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3, 5, and 5-trimethylcyclohexane, 2,5-dimethylhexane 2,5-dihydroxy peroxide, alpha, alpha'-bis(tert-butylperoxy)-p-diisopropylbenzene, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane, the 3rd butylperoxyisopropyl, etc. are used.

[0025]In the peroxide vulcanizing method these organic peroxide is used. As a co-cross-linking agent, usually, a polyfunctional unsaturated compound, for example, Tori (meta) allyl isocyanurate, Tori (meta) allyl cyanurate, triallyl trimellitate, N, N'-m-phenylene bis maleimide, Diallyl phthalate, tris (diaryl amine)-s-triazine, a phosphorous acid triaryl, 1,2-polybutadiene, ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, etc. are used together.

[0026]Each ingredient of the more than blended with a peroxide vulcanization system, Generally organic peroxide is a rate of about 0.5 to 3 weight section preferably about 0.1 to 5 weight section per fluorine-containing elastomer 100 weight section, and a co-cross-linking agent is preferably used at a rate of about 0.5 to 5 weight section about 0.5 to 10 weight section, respectively.

[0027]In the constituent which consists of each of above-mentioned ingredients, inorganic fillers, such as carbon black and silica, Acid-accepting agents, such as an oxide of divalent metal, such as ZnO , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , and PbO , hydroxide, or a synthetic hydrotalcite, Processing aid, such as polyethylene-glycol monomethyl ether and crown ether, a plasticizer, stabilizer, paints, and other required combination drugs are blended suitably.

[0028]The fluorine-containing elastomer obtained by this invention, Other substances which have peroxide cross-linking, for example, silicone oil, Silicone rubber, fluoro silicone rubber, fluoro phosphazene rubber, It can blend with an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, ethylene-propylene (- diene) copolymerization rubber, acrylonitrile butadiene copolymerization rubber, acrylic acid Estergom, etc., and a joint use pons can be carried out.

[0029]Preparation of a constituent is performed by kneading using 2 rolls, a kneader, a Banbury mixer, etc., and bridge construction of that is performed by heating for about 2 to 30 minutes at about 140-220 **. In order to raise a mechanical property according to a use, secondary vulcanization may be performed in the about 180-230 ** air for about several hours.

[0030]

[Effect of the Invention]Fluorine-containing elastomer concerning this invention is vulcanization by organic peroxide, and gives the vulcanizate which has good heat resistance. This fluorine-containing elastomer gives the cross-linking constituent excellent in flowability and molding workability.

[0031]

[Example]Next, this invention is explained about an example.

[0032]Reference example 1 (1) 28-29 ** fluid ICI 162g (1 mol) was taught to the reaction vessel, and bubbling of the vinylidene fluoride gas was carried out there. Temperature continued bubbling of vinylidene fluoride until consumption of vinylidene fluoride stopped happening any longer, having fallen at 22-24 ** immediately, and maintaining this temperature. The solution in which 5-g Na_2SO_3 and Na_2CO_3 were dissolved, respectively washes the obtained dark-colored reaction mixture in 100 ml of water after ending reaction, It was made to dry by rinsing and MgSO_4 and 209g (92.5% of yield) of 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide of not less than (based on gas chromatography) 98% of purity was obtained.

[0033](2) 33.9 g (0.15 mol) of the 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide obtained above (1), It adds into 28 ml of 70 ** 60-% of the weight potassium hydroxide solutions in which a 0.7-g tetrabutylammonium star's picture (2.1 millimol) was dissolved, and heating flowing back was carried out under stirring conditions, distilling off simultaneously the fraction of not less than 80-90 ** of boiling points. As for the reaction, it was checked with generating of gas that this gas is vinylidene fluoride from the data of a mass spectrum.

MS(m/z, %): 64(M) ⁺	100
63(M-H) ⁺	15
45(M-F) ⁺	50
44(M-HF) ⁺	25
33(CHF ₂) ⁺	30
31(CF) ⁺	32

[0034]-The contents brought together in a 10 ** trap were redistilled after drying by MgSO₄, and they were fractionated in 1.7 g of starting materials (2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide) of 7.6 g of 2,2-difluoroiodoethylene of 40-42 ** of boiling points, and 92-94 ** of boiling points. The yield of the object which deducted a part for a starting material was 28%.

[0035]An ultimate analysis value. (C₂HF₂I) : C:12.74% of actual measurement, H:0.58%, C:12.63% of F:19.98% calculated value, H:0.53%, and F:20.00% NMR-spectrum (internal standard; tetramethylsilane):4.3dJ_{H-F} (trans) =24Hz ¹⁹F-NMR(internal standard;

MS(m/z, %): 190(M) ⁺	100
171(M-F) ⁺	5
159(CHFI) ⁺	1
146(JF) ⁺	2
140(CHJ) ⁺	6
127(I) ⁺	20
63(C ₂ HF ₂) ⁺	25
44(C ₂ HF) ⁺	4
31(CF) ⁺	7

CF₃COOH):0.5dd(F-trans)-4.5d(F-cis) J_{E-F}=28Hz

[0036]The 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide 22.6g (0.1 mol) obtained by the reference example 2 reference example 1 (1), 18-crown 6 The mixture of 0.5 g (1.9 millimol) and 30 ml of 60-% of the weight potassium hydroxide solutions was flowed back slowly, and the trap cooled at -10 ** was made to distill volatile matter. trap contents (***** -- the starting material of the amount of traces is contained in the pure object) were dried by MgSO₄ -- it back-redistilled and 7.4g (39% of yield) of 2,2-difluoroiodoethylene of 40-42 ** of boiling points was obtained.

[0037]The 2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide 50g (0.22 mol) obtained by the reference example 3 reference example 1 (1), The mixture of the potassium hydroxide solution made to dissolve a

100-g potassium hydrate in 60 ml of water, 25 ml of dioxane, and the 18-crown 60.75g (2.8 millimol) was stirred at the temperature of 80-90 **, and the trap cooled at -10 ** was made to distill volatile matter. Divided the organic layer of trap contents, it was made to dry by MgSO_4 , and the object / starting material / dioxane (composition ratio 44.6:46.5:8.9 by gas-liquid chromatography) mixture 43g was obtained. This mixture was distilled further and 18.1 g was obtained for the 2,2-difluoroiodoethylene of 40-42 ** of boiling points. The yield of the object which deducted a part for a starting material was 72%.

[0038]2,2-difluoro-2-chloroethyl iodide obtained by the reference example 4 reference example 1 (1) 25 g (0.11 mol), 18-crown 6 0.36 g, 56-% of the weight potassium hydroxide solution Temperature up of 32g and the mixture of 40 ml of decalins was carried out to 80-90 **, stirring violently. The volatile matter distilled with advance of a reaction was collected by the trap cooled at -30 **, and a 17-g rough product was obtained. When gas chromatography analyzed this, the content of the 2,2-difluoroiodoethylene in it was 88%.

[0039]In the autoclave made from stainless steel of the example capacity 10L, the perfluoro octanoic acid ammonium 30g, Prepare 10g of disodium hydrogenphosphate, and the water 5L, and nitrogen gas replaces an inside, Vinylidene fluoride [VdF] after deaerating 530g hexafluoro propene [HFP] 940g tetrafluoroethylene [TFE] 210g2,2-difluoroiodoethylene 10.2 g was taught. Subsequently, temperature up of the temperature in a reactor was carried out to 70 **, stirring the inside of autoclave.

[0040]The ammonium persulfate 3.0g, 13.5g of 1,4-diiodoperfluorobutane, and the 1-iodo-2,2-difluoroethylene 10.2g were pressed fit in autoclave, and the polymerization reaction was made to start. It was made to continue for about 6 hours, and the polymerization reaction maintained polymerization preassure at 33 - 34 $\text{kg/cm}^2\text{G}$, adding 1.9 kg of VdF-HFP-TFE (mole ratio 61.9:21.8:16.3) mixed gas in the meantime.

[0041]The obtained aqueous latex was made condense and dried [rinsed and] with the calcium chloride aqueous solution after ending reaction, and 2.64 kg of copolymers were obtained.

solution viscosity (35 **, methyl ethyl ketone): -- 0.57 dl/g Mooney viscosity ML_{1+10} (121

**) : 21.7 copolymer composition (mole ratio): -- VdF/HFP/TFE=64.6/19.3 / 16.1 iodine content: -

- 0.35 % of the weight [0042]It is MT carbon black to copolymer 100 obtained weight section.

35 weight sections Triallyl isocyanurate (Nippon Kasei Chemical product TAIC60) 4 ** organic peroxide (Yoshitomi and Atochem product Luperco 101XL) 3 ** zinc oxide Add 5 ** and it kneads with a roll, The press cure of the obtained kneaded material was carried out for 10 minutes at 170 **, and vulcanization molding was carried out to a sheet shaped and ring shape (P-24).

[0043]In comparative example 1 example, the amount of 1,4-diiodoperfluorobutane was

changed into 18.0 g, the copolymerization reaction was performed, without using 2,2-difluoroiodoethylene, and 2.58 kg of copolymers were obtained.

solution viscosity (35 **, methyl ethyl ketone): -- 1.09 dl/g Mooney viscosity ML_{1+10} (121 **):58.0pts copolymer composition (mole ratio): -- VdF/HFP/TFE=64.7/18.5 / 16.8 iodine content: -- about the copolymer obtained 0.4% of the weight. The same vulcanization and measurement as an example were performed.

[0044]In comparative example 2 example, the amount of 1,4-diiodoperfluorobutane was changed into 27.0 g, the copolymerization reaction was performed, without using 2,2-difluoroiodoethylene, and 2.8 kg of copolymers were obtained.

solution viscosity (35 **, methyl ethyl ketone): -- 0.53 dl/g Mooney viscosity ML_{1+10} (121 **):11.8pts copolymer composition (mole ratio): -- VdF/HFP/TFE=65.3/18.5 / 16.2 iodine content: -- about the copolymer obtained 0.5% of the weight. The same vulcanization and measurement as an example were performed.

[0045]The measurement result in an example and each comparative example is shown in the next table.

Front parameter fruit **	Example	comparative example 1	comparative-example 2
Mooney viscosity, Scorching] ML_{1+4} (pts)	29.72	17	MLmin (pts) 26.68
t_5 (minute)	13.1	11.1	26
[normal-state physical properties] Hardness	72.72	69	100% modulus (MPa). 7.8
tensile strength (MPa).	23.9	21.2	Are extended 21.9. (%)
220 320 270 [heat-resistant aging nature] Hardness change .	-1	-1	-2
100% modulus rate of change (%)	-30	-38	-35
tensile strength change . (%)	-18	-38	-23
elongation change . (%)	+26	+53	+30
[compression set; (%)]	25	33	28
[flowability] Q value (cm^3 / second)	2.0×10^{-3}	0.9×10^{-3}	1.5×10^{-3}
Mooney viscosity, Scorching: Hardness:DIN 53 by JIS K-6300	The 100% modulus by 505,	Tensile strength and elongation:DIN 53	The compression set by 504: DIN 53
Flowability by 517 : A die 1 mm in diameter, and 1 mm in length using the quantity-ized type flow tester which has, [Temperature of 150 **,]	Q value under the conditions of load 10 kg/cm ²		

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212322

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 214/18

C 0 8 F 214/18

C 0 8 K 5/14

C 0 8 K 5/14

C 0 8 L 27/14

C 0 8 L 27/14

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-331037

(71) 出願人 000230249

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

日本メクトロン株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(31) 優先権主張番号 特願平8-333050

(72) 発明者 斉藤 智

茨城県北茨城市中郷町日棚2028-39

(32) 優先日 平8(1996)11月29日

(72) 発明者 川崎 邦義

茨城県北茨城市磯原町豊田30

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 達 春美

茨城県日立市弁天町3-8-4

(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 架橋点としてヨウ素を有するパーオキシサイド加硫可能な含フッ素エラストマーであって、耐熱性にすぐれた加硫物を与え得る含フッ素エラストマーの製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式 I-R-I (ここで、Rは2価のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基または炭化水素基である) で表わされるジアイオダイド化合物および2,2-ジフルオロヨードエチレンの存在下に炭素数2~8のフッ素化オレフィンを重合反応させて含フッ素エラストマーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $I-R-I$ (ここで、 R は2価のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基または炭化水素基である)で表わされるジアイオダイド化合物および2,2-ジフルオロエチレンの存在下に炭素数2~8のフッ素化オレフィンと重合反応させることを特徴とする、パーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法。

【請求項2】 請求項1で得られた含フッ素エラストマーおよび有機過酸化物を含有してなる含フッ素エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、含フッ素エラストマーの製造方法に関する。更に詳しくは、新しいタイプの架橋性単量体を共重合させたパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 含フッ素エラストマーのパーオキサイド加硫物は、耐薬品性、機械的特性にすぐれ、特に耐塩基性添加剤性の点ですぐれているため、近年自動車部品用途などに広く用いられるようになってきている。パーオキサイド加硫のためには、架橋点としてヨウ素、臭素またはこれら両者を有する含フッ素エラストマーが用いられている(特公昭53-4115号公報、特公平1-57126号公報、特開昭61-55138号公報、特開平7-316234号公報など)。

【0003】 しかしながら、一般に架橋点としてヨウ素を有する含フッ素エラストマーは、臭素または臭素およびヨウ素を含む含フッ素エラストマーと比較して、加硫速度が大きいという利点を有する反面で、耐熱性に劣るという欠点を有している。このような傾向は、特にヨウ素が共重合体分子末端に結合している含フッ素エラストマーに顕著に認められる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、架橋点としてヨウ素を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーであって、耐熱性にすぐれた加硫物を与え得る含フッ素エラストマーの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、一般式 $I-R-I$ (ここで、 R は2価のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基または炭化水素基である)で表わされるジアイオダイド化合物および2,2-ジフルオロエチレンの存在下に炭素数2~8のフッ素化オレフィンを重合反応させて含フッ素エラストマーを製造することによって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】 炭素数2~8のフッ素化オレフィン

としては、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)等の少なくとも一種が用いられ、例えばフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)3元共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体等の含フッ素エラストマーを形成させる。また、必要に応じて、オレフィン、ビニル化合物等を更に共重合させることもできる。

【0007】 これらの含フッ素エラストマーの製造に際しては、一般式 $I-R-I$ で表わされるジアイオダイド化合物および2,2-ジフルオロエチレンの存在下に重合反応が行われる。

【0008】 ジアイオダイド化合物としては、例えば、2-ジヨードパーフルオロエタン、1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン等が挙げられ、好ましくは1,4-ジヨードパーフルオロブタンが用いられる。これらのジアイオダイド化合物は、フッ素化オレフィン単量体に対して約0.01~0.5モル%、好ましくは約0.03~0.3モル%の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、得られる共重合体の分子量が高くなって加工性が悪化するようになり、一方これ以上の割合で用いられると、共重合体の分子量が低くなり過ぎ、ロール混練性等の加工性が悪化するばかりではなく、加硫物の耐熱性も低下するようになる。

【0009】 また、2,2-ジフルオロエチレンは、フッ素化オレフィン単量体に対して約0.01~5モル%、好ましくは約0.03~1.5モル%の割合で用いられ、かつジアイオダイド化合物に対して約1~10倍、好ましくは約1~5倍のモル比で用いられる。フッ素化オレフィン単量体に対する使用割合がこれ以下では、有効な架橋性基量を形成させることができず、一方これ以上の割合で共重合させても、それ以上の耐熱性や機械的物性の格別の改善は認められず、不経済である。

【0010】 ここで用いられる2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチルは、フッ化ビニリデンに塩化ヨウ素を反応させることにより得られる(J. Org. Chem. 第23巻第1661頁、1958)。



【0011】 この反応は、常圧下でも行われ、その際には液体ICl中にフッ化ビニリデンガスをバブリングすることによって行われる。また、反応系を密閉し、減圧下でこれら両者を反応させることもできる。反応温度は約0~120℃、好ましくは約10~70℃、更に好ましくは約20~50℃である。約10℃以下では反応速度が遅く、一方約70℃以上では反応が急激に起きたりあるいは生成物の蒸

発が起り得る可能性がみられる。

【0012】得られた反応生成物は暗色をしており、その脱色は水性媒体中で水溶性還元剤を用いて、一般にアルカリ性条件下で行われる。水溶性還元剤としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等の水溶性亜硫酸塩が用いられる。

【0013】これらの水溶性亜硫酸塩と共に、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、四ホウ酸ナトリウム、クエン酸カリウム等のアルカリ性物質が用いられる。

【0014】このようにして脱色された生成物を、 P_2O_5 、 $MgSO_4$ 、モレキュラシーブを用いて乾燥させると、約90%以上の好収率で2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチルを得ることができる。

【0015】2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチルの脱塩化水素化反応は、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩またはクラウンエーテルおよびアルカリの存在下で行われる。4級塩としては、塩化物、臭化物、ヨウ化物、水酸化物、硫酸水素化物等が一般に用いられる。

【0016】好適な4級塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェイト、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラプロピルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

【0017】また、クラウンエーテルとしては、例えば12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8等が用いられる。

【0018】これらの4級塩またはクラウンエーテルは、2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチルに対して、一般的な触媒量で用いられる。また、脱塩化水素化剤としてのアルカリとしては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチルに対して、1当量以上の割合で水溶液として用いられる。

【0019】これらの触媒を用いての脱塩化水素化反応は、約0~150℃、好ましくは約50~100℃、更に好ましくは約90~100℃の温度で行われる。約50℃以下では反応速度がかなり遅く、一方約100℃以上では収率の低下がみられる。

【0020】この反応を極性溶媒の共存下で行なうことが好ましい。極性溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メ

タノール、エタノール、酢酸等が用いられ、好ましくはジオキサンが用いられる。また、飽和炭化水素のような極性の小さい溶媒の存在下で反応させても、良好な収率で目的物を得ることができる。この場合には、水層（アルカリ層）と有機層とが分層し、不均一な2層反応系を形成する。ここで用いられる溶媒としては、反応温度よりも高い沸点を有するデカリン等が好んで用いられる。

【0021】反応の進行と共に、沸点40~42℃の2,2-ジフルオロヨードエチレンが生成するので、これを-10℃に冷却した系外のトラップに捕捉し、それを蒸留することにより純粋な目的物を得ることができる。

【0022】共重合反応は、乳化重合、けん濁重合、溶液重合、塊状重合等の任意の重合法によって行うことができるが、重合度を高めかつ経済性の面からは乳化重合法が好ましい。乳化重合反応は、過硫酸アンモニウム等の水溶性無機過酸化物質またはそれと還元剤とのレッドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム、パーフルオロオキシアルキルカルボン酸アンモニウム等またはそれらの混合物、好ましくはパーフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤に用いて、一般に圧力約10MPa以下、好ましくは約0~5MPa、温度約0~100℃、好ましくは約50~80℃の条件下で行われる。その際、重合系内のpHを調節するために、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 等の緩衝能を有する電解質物質あるいはNaCl等を添加して用いてもよい。

【0023】得られた含フッ素エラストマーは、極限粘度 η_{sp}/c （メチルエチルケトン中、35℃）が約0.1~3dl/g、好ましくは約0.5~2dl/gの値を有しており、従来公知の種々の加硫方法、例えばパーオキサイド加硫法、ポリアミン加硫法、ポリオール加硫法などによって加硫することができるが、好ましくは有機過酸化物質によって架橋される。

【0024】有機過酸化物質としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルペーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、ビス(2,4ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ第3ブチルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、第3ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、 α, α' -ビス(第3ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が使用される。

【0025】これらの有機過酸化物質が用いられるパーオキサイド加硫法では、通常共架橋剤として多官能性不飽和化合物、例えばトリ(メタ)アリルシアヌレート、トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテ

ート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等が併用される。

【0026】パーオキサイド加硫系に配合される以上の各成分は、一般に含フッ素エラストマー100重量部当り有機過酸化物が約0.1~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で、共架橋剤が約0.5~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合でそれぞれ用いられる。

【0027】上記の各成分からなる組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、ZnO、CaO、Ca(OH)₂、MgO、PbO等の2価金属の酸化物または水酸化物あるいは合成ハイドロタルサイト等の受酸剤、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、クラウンエーテル等の加工助剤、可塑剤、安定剤、顔料、その他必要な配合剤が適宜配合される。

【0028】本発明によって得られる含フッ素エラストマーは、パーオキサイド架橋性を有する他の物質、例えばシリコンオイル、シリコンゴム、フルオロシリコンゴム、フルオロホスファゼンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン(-ジエン)共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリル酸エステルゴムなどとブレンドし、共架橋させることもできる。

【0029】組成物の調製は、2本ロール、ニーダ、パンバーミキサーなどを用いて混練することによって行われ、またその架橋は、約140~220℃で約2~30分間加熱することにより行われる。なお、用途に応じて、機械的特性を向上させるために、約180~230℃の空气中で数時間程度二次加硫を行ってもよい。

【0030】

【発明の効果】本発明に係る含フッ素エラストマーは、有機過酸化物による加硫で、良好な耐熱性を有する加硫物を与える。またこの含フッ素エラストマーは、流動特性および成形加工性にすぐれた架橋性組成物を与える。

【0031】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0032】参考例1

(1)28~29℃の液体IC1 162g(1モル)を反応容器に仕込み、そこにフッ化ビニリデンガスをバブリングした。温度は、直ぐに22~24℃に下がり、この温度を維持しながら、もはやフッ化ビニリデンの消費が起これなくなる迄、フッ化ビニリデンのバブリングを継続した。反応終了後、得られた暗色の反応混合物を、水100ml中にそれぞれ5gのNa₂SO₃およびNa₂CO₃を溶解させた水溶液で洗浄し、水洗、MgSO₄で乾燥させて、純度98%以上(ガスクロマトグラフィーによる)の2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチルを209g(収率92.5%)得た。

【0033】(2)上記(1)で得られた2,2-ジフルオロ-2-

クロロヨウ化エチルの内の33.9g(0.15モル)を、0.7gのテトラブチルアンモニウムブロマイド(2.1ミリモル)を溶解させた70℃の60重量%水酸化カリウム水溶液28ml中に加え、沸点80~90℃以上の留分を同時に留去しながら攪拌条件下で加熱還流させた。反応はガスの発生を伴い、このガスはマスペクトルのデーターからフッ化ビニリデンであることが確認された。

MS(m/z, %)	64(M) ⁺	100
63(M-H) ⁺	15	
45(M-F) ⁺	50	
44(M-HF) ⁺	25	
33(CF ₃) ⁺	30	
31(CF) ⁺	32	

【0034】-10℃のトラップに集められた内容物を、MgSO₄で乾燥した後再蒸留して、沸点40~42℃の2,2-ジフルオロヨードエチレン7.6gと沸点92~94℃の出発物質(2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチル)1.7gとに分留した。出発物質分を差し引いた目的物の収率は、28%であった。

【0035】元素分析値(C, H, F, I):

実測値 C:12.74% H:0.58% F:19.98%

計算値 C:12.63% H:0.53% F:20.00%

NMRスペクトル(内部標準:テトラメチルシラン):

4.3d

J_{H-F}(trans)=24Hz

¹⁹F-NMR(内部標準:CF₃COOH):

0.5dd(F-trans)

-4.5d(F-cis)

J_{H-F}=28Hz

MS(m/z, %)	190(M) ⁺	100
171(M-F) ⁺	5	
159(CF ₂ I) ⁺	1	
146(IP) ⁺	2	
140(CI) ⁺	6	
127(I) ⁺	20	
63(C ₂ HF ₂) ⁺	25	
44(C ₂ HF) ⁺	4	
31(CF) ⁺	7	

【0036】参考例2

参考例1(1)で得られた2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチル22.6g(0.1モル)、18-クラウン-6 0.5g(1.9ミリモル)および60重量%水酸化カリウム水溶液30mlの混合物をゆっくりと還流し、揮発性物質を-10℃に冷却したトラップに留出させた。トラップ内容物(殆んど純粋な目的物中に痕跡量の出発物質が含まれている)を、MgSO₄で乾燥させた後再蒸留して、沸点40~42℃の2,2-ジフルオロヨードエチレンを7.4g(収率35%)得た。

【0037】参考例3

参考例1(1)で得られた2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチル50g(0.22モル)、100gの水酸化カリウムを水60ml

に溶解させた水酸化カリウム水溶液、ジオキサン25mlおよび18-クラウン-6 0.75g(2.8ミリモル)の混合物を80~90℃の温度で攪拌し、揮発性物質を-10℃に冷却したトラップに留出させた。トラップ内容物の有機層を分け、 $MgSO_4$ で乾燥させて、目的物/出発物質/ジオキサン(気-液クロマトグラフィーによる組成比44.6:46.5:8.9)混合物43gを得た。この混合物を更に蒸留し、沸点40~42℃の2,2-ジフルオロエチレンを18.1gを得た。出発物質分を差し引いた目的物の収率は、72%であった。

【0038】参考例4

参考例1(1)で得られた2,2-ジフルオロ-2-クロロヨウ化エチル 25g(0.11モル)、18-クラウン-6 0.36g、56重量%水酸化カリウム水溶液 32gおよびデカリン40mlの混合物を、激しく攪拌しながら、80~90℃に昇温させた。反応の進行に伴って留出した揮発性物質を-30℃に冷却したトラップで回収し、17gの粗生成物を得た。これをガスクロマトグラフィーで分析すると、その中の2,2-ジフルオロエチレンの含有率は88%であった。

【0039】実施例

容量10Lのステンレス鋼製オートクレーブ内に、パーフルオロオクタノ酸アンモニウム30g、リン酸水素二ナトリウム *

MTカーボンブラック

トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品TAIC60)

有機過酸化化物(吉富・アトケム製品Luperco 101XL)

酸化亜鉛

を加えてロールで混練し、得られた混練物を170℃で10分間プレス加硫して、シート状およびリング状(P-24)に加硫成形した。

【0043】比較例1

実施例において、1,4-ジヨードパーフルオロブタン量を18.0gに変更し、2,2-ジフルオロエチレンを用いずに共重合反応を行い、共重合体2.58kgを得た。

溶液粘度(35℃、メチルエチルケトン): 1.09dl/g

ムーニー粘度 M_{1+10} (121℃): 58.0pts

共重合体組成(モル比): VdF/HFP/TFE = 64.7/18.5/16.8

ヨウ素含有量: 0.4重量%

得られた共重合体について、実施例と同様の加硫および測定が行われた。

※

* リウム10gおよび水5Lを仕込み、内部を窒素ガスで置換し、脱気した後、

フッ化ビニリデン[VdF] 530g

ヘキサフルオロプロペン[HFP] 940g

テトラフルオロエチレン[TFE] 210g

2,2-ジフルオロエチレン 10.2g

を仕込んだ。次いで、オートクレーブ内を攪拌しながら、反応器内の温度を70℃迄昇温させた。

【0040】過硫酸アンモニウム3.0g、1,4-ジヨードパーフルオロブタン13.5gおよび1-ヨード-2,2-ジフルオロエチレン10.2gをオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。重合反応は約6時間継続させ、この間VdF-HFP-TFE(モル比61.9:21.8:16.3)混合ガス1.9kgを追加しながら、重合圧を33~34kg/cm²Gに保った。

【0041】反応終了後、得られた水性ラテックスを塩化カルシウム水溶液で凝集させ、水洗、乾燥させて、共重合体2.64kgを得た。

溶液粘度(35℃、メチルエチルケトン): 0.57dl/g

ムーニー粘度 M_{1+10} (121℃): 21.7

20 共重合体組成(モル比): VdF/HFP/TFE = 64.6/19.3/16.1
ヨウ素含有量: 0.35重量%

【0042】得られた共重合体100重量部に

35重量部

4 "

3 "

5 "

※【0044】比較例2

実施例において、1,4-ジヨードパーフルオロブタン量を27.0gに変更し、2,2-ジフルオロエチレンを用いずに共重合反応を行い、共重合体2.8kgを得た。

溶液粘度(35℃、メチルエチルケトン): 0.53dl/g

ムーニー粘度 M_{1+10} (121℃): 11.8pts

共重合体組成(モル比): VdF/HFP/TFE = 65.3/18.5/16.2

ヨウ素含有量: 0.5重量%

得られた共重合体について、実施例と同様の加硫および測定が行われた。

【0045】実施例および各比較例での測定結果は、次の表に示される。

表

測定項目	実施例	比較例1	比較例2
[ムーニー粘度、スコーチ]			
M_{1+10} (pts)	29	72	17
M_{min} (pts)	26	68	14
t_1 (分)	13.1	11.1	26
[常態物性]			
硬さ	72	72	69
100%モジュラス (MPa)	7.8	4.3	4.0
引張強さ (MPa)	23.9	21.2	21.9
伸び (%)	220	320	270

(6)

特開平10-212322

9

10

[耐熱老化性]

硬さ変化 -1 -1 -2

100%モジュラス変化率(%) -30 -38 -35

引張強さ変化率(%) -18 -38 -23

伸び変化率(%) +26 +53 +30

[圧縮永久歪：(%) 25 33 28

[流動特性]

Q値 (cm³/秒) 2.0×10⁻³ 0.9×10⁻³ 1.5×10⁻³

ムーニー粘度、スコーチ：JIS K-6300による

硬さ：DIN 53 505による

100%モジュラス、引張強さ、伸び：DIN 53 504による

圧縮永久歪：DIN 53 517による

流動特性：直径1mm、長さ1mmのダイを有する高化式フローテストを用い、温度150℃、荷重10kg/cm²の条件下でのQ値

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)7月6日

【公開番号】特開平10-212322

【公開日】平成10年(1998)8月11日

【年通号数】公開特許公報10-2124

【出願番号】特願平9-331037

【国際特許分類第6版】

C08F 214/18

C08K 5/14

C08L 27/14

【F1】

C08F 214/18

C08K 5/14

C08L 27/14

【手続補正書】

【提出日】平成10年4月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】 2, 2-ジフルオロエチレンの原料物質として用いられる2, 2-ジフルオロ-2-クロ

ロヨウ化エチルは、フッ化ビニリデンに塩化ヨウ素を反*

MTカーボンブラック

トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品TAIC M-60)

有機過酸化物(古高・アトケム製品Luperco 101XL)

酸化亜鉛

を加えてロールで混練し、得られた混練物を170℃で10分間プレス加硫して、シート状およびリング状(P

* 応させることにより得られる(J. Org. Chem. 第23巻第1661頁、1958)。



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】 得られた共重合体100重量部に

35重量部

4 "

3 "

5 "

-24)に加硫成形した。